

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-50193

⑬ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開
C 25 C 1/20		7511-4K	昭和60年(1985)3月19日
// C 22 B 11/04		7128-4K	
13/04		7128-4K	
15/00		7128-4K	
30/06		7537-4K	
		審査請求 未請求	発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 銀電解液の浄液方法

⑯ 特 願 昭58-157132

⑰ 出 願 昭58(1983)8月30日

⑱ 発 明 者	梶 田 均	秋田県鹿角郡小坂町小坂鉦山字尾樽部73
⑲ 発 明 者	石 橋 孝道	秋田県鹿角郡小坂町小坂鉦山字尾樽部32-2
⑲ 発 明 者	松 本 政義	秋田県鹿角郡小坂町小坂鉦山字渡羽32
⑳ 出 願 人	同和鉦業株式会社	東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
㉑ 代 理 人	弁理士 和田 憲治	

明 細 書

1. 発明の名称

銀電解液の浄液方法

2. 特許請求の範囲

(1) 銀イオンのほかに主たる不純物としてパラジウムイオン、ビスマスイオン、銅イオンおよび鉛イオンを含有する銀電解液を第一のキレート性イオン交換樹脂に接触させてそれらのパラジウム、ビスマスおよび銅を当該第一樹脂に吸着させる工程および得られた銀イオンのほかに主たる不純物として鉛イオンを含有する処理液を第二のキレート性イオン交換樹脂に接触させてその鉛を当該第二樹脂に吸着させる工程を含む銀電解液の浄液方法。

(2) 銀イオンのほかに主たる不純物としてパラジウムイオン、ビスマスイオン、銅イオンおよび鉛イオンを含有する銀電解液を第一のキレート性イオン交換樹脂に接触させてそれらのパラジウム、ビスマスおよび銅を当該第一樹脂に吸着させる工程、得られた銀イオンのほかに主たる不純物とし

て鉛イオンを含有する処理液を第二のキレート性イオン交換樹脂に接触させてその鉛を当該樹脂に吸着させる工程、ならびにパラジウムおよび銅を吸着した第一樹脂および鉛を吸着した第二樹脂をそれぞれ再使用のために無機酸で溶離再生する工程を含む銀電解液の浄液方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、銀電解工程において析出銀の品質を向上させるために銀電解液中の不純物を効果的に除去する銀電解液の浄液方法に関する。

銀の電解精錬法は、通常隔膜でかこつた粗銀を陽極とし、硝酸酸性硝酸銀液を用い、陰極純銀板または不銹鋼板上に純銀を析出させる。典型的な例では、不銹鋼板の固定陰極を使用し、陰極面を往復運動する掻き落とし装置により陰極面上に樹枝状に生成した析出銀を収集している。

陽極粗銀中に含まれる不純物としては、金、白金、パラジウム、銅、鉛、テルル、ビスマスその他がある。このうち金、白金およびパラジウムは電化列からいつて銀よりも貴な金属であるため、

大部分が電解液中に溶出せず、陽極スライムとして残存する。また銅、鉛、テルルおよびビスマスは陽極粗銀から電解液中に溶出するが、本来析出銀とともに電析することはない。だが、実際の操業では、パラジウムも若干電解液中に溶出しそして陰極に析出するし、また銅および鉛も、電解液中の濃度が上昇すると、付着巻込み電析で析出銀を汚染することになる。

銀電解液中の不純物濃度をあるレベル以下に抑制するため、種々の対策が行われている。従来から行われていた代表的な一つの対策としては、銀電解液を回分または連続で抜き出し、その液から銅板での置換析出によりまたは塩化銀として沈殿させることにより銀を回収し、そして不純物を含んだ液は廃棄するかまたは処理回収工程に付す処理方式がある。だが、この方式では、抜き出した電解液と同量の硝酸酸性硝酸銀溶液を新たに調製して電解液に添加する必要があるため、薬品代増加の不利があり、加えて析出銀の再溶解により銀の工程内滞留量増加の問題がある。したがって、

本発明方法によつて浄液した処理液は、そのまま、または好ましくは活性炭処理をした後、銀電解槽に繰返し使用することができる。本発明方法に使用した結果あるレベル以上のパラジウム、ビスマスおよび銅を吸着含有するに到つた第一のキレート性イオン交換樹脂およびあるレベル以上の鉛を吸着含有するに到つた第二のキレート性イオン交換樹脂は、それぞれ無機酸で溶離再生して再使用するのが有利である。

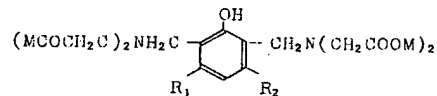
銀電解液は、遊離  $\text{HNO}_3$  5~10 g/l として  $\text{Ag}$  30~50 g/l の濃度のものが一般的であり、電解進行中に不純物濃度が上昇して  $\text{Pd}$  5~20 mg/l、 $\text{Cu}$  1~3 g/l、 $\text{Bi}$  1~5 mg/l として  $\text{Pb}$  1~3 g/l となる。このような電解液を回分または連続で抜き出して本発明の方法に付すことができる。

本発明方法に使用できるキレート性イオン交換樹脂は公知であり、かつ市場入手できる。たとえば官能基としてアミノカルボン酸基を有するキレート性イオン交換樹脂は、たとえば一般式

このような不利および問題のない効果的な銀電解液の浄化方法が要望されている。

本発明によれば、銀イオンのほかに主たる不純物としてパラジウムイオン、ビスマスイオン、銅イオンおよび鉛イオンを含有する銀電解液を第一のキレート性交換樹脂および第二のキレート性イオン交換樹脂により二段階で適切に処理するなら、それらの不純物を効果的に吸着除去できることがわかつた。

かくして本発明は、銀電解精錬プロセスから回分または連続で抜き出した銀イオンのほかに主たる不純物としてパラジウムイオン、ビスマスイオン、銅イオンおよび鉛イオンを含有する銀電解液を第一のキレート性イオン交換樹脂に接触させてそれらのパラジウムおよび銅を当該第一樹脂に吸着させる工程および得られた銀イオンのほかに主たる不純物として鉛イオンを含有する処理液を第二のキレート性イオン交換樹脂に接触させてその鉛を当該第二樹脂に吸着させる工程を含む銀電解液の浄化方法を提供する。



(式中 M はアルカリ金属原子または水素原子を表わし、そして  $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  はそれぞれが水素原子または炭素数 1~3 のアルキル基を表わす) の化合物とフェノールおよびアルデヒドとを架橋三次元化して得られ、特開昭 54-121241 号公報によれば酸性電気亜鉛メッキ浴中の鉄イオン濃度を低減できることが知られている。本発明方法の実施に使用できるアミノカルボン酸基を有する市販のキレート性イオン交換樹脂としては、ユニチカ(株)社の $\text{\textcircled{R}}$ ユニセレクト UR-10、UR-20、UR-30、UR-40 および UR-50、住友化学工業(株)社の $\text{\textcircled{R}}$ スミキレート Q-10HR および MC-30、オルガノ(株)社の $\text{\textcircled{R}}$ アンバーライト JRC-718 および三菱化成工業(株)社の $\text{\textcircled{R}}$ ダイヤイオン CR-10 がある。アミノカルボン酸基を官能基とするキレート性イオン交換樹脂のほか、アミノアルキ

ルリン酸基を官能基とするキレート性イオン交換樹脂たとえばユニチカ(株)社の®ユニセレクト UR-3300Tおよび住友化学工業(株)社の®スミキレート ES-467、ポリアミン基を官能基とするキレート性イオン交換樹脂たとえば住友化学工業(株)社の®スミキレート KA-850および三菱化成工業(株)社の®ダイヤイオン CR-20ならびにピリジン基を官能基とするキレート性イオン交換樹脂たとえば住友化学工業(株)社の®スミキレート CR-2も本発明方法の実施に使用できる。

本発明の実施に当つては、まず被処理液すなわち銀電解精錬プロセスから抜き出した浄液されるべき銀電解液を第一のキレート性イオン交換樹脂に接触させる。接触は、第一樹脂を充填した第一カラムに被処理液を通液することにより行うのが便利である。大抵の場合通液速度(SV)は1~10 l/hr、処理温度は周囲温度でよい。この操作により、第一のキレート性イオン交換樹脂は、被処理液中のバラジウム、ビスマスおよび銅を選択的に吸着する。その結果、得られる処理液のバラジ

そのまま、または好ましくは活性炭処理を施した後、所望なら銀および硝酸濃度を調整した後、繰返し使用することができる。この場合、第二カラムから処理液は、そのまま使用すると、液組成が硝酸酸性であるため、樹脂からの微量の溶出成分により銀電解の析出形体に悪影響を及ぼすことがあるので、この問題を解消するため活性炭による後処理を施した後電解槽に繰送するのが好ましい。

第一および第二カラム中の使用済樹脂は、それぞれ無機酸で溶離再生して再使用するのが有利である。バラジウム、ビスマスおよび銅をあるレベル以上吸着した第一カラム内の使用済第一樹脂は、水洗後たとえば3~8Nの塩酸または3~8Nの硫酸を通液速度(SV)0.5~3 l/hrで通液すると、吸着物質が溶離し樹脂は再生されて再使用可能な状態になる。溶離液はバラジウムの回収工程へ供給する。また、鉛を吸着した第二カラム内の第二樹脂には、たとえば0.5~2Nの硝酸をまた樹脂を水洗後1~3Nの塩酸を通液速度(SV)0.5~3 l/hrで通液すると、吸着物質が溶離し

ウム、ビスマスおよび銅レベルはいずれも1mg/lとなるが、銀および鉛は第一樹脂にほとんど吸着されず処理前濃度とほぼ同様の濃度で液中に残留する。

そこで、本発明方法では、主たる不純物として鉛イオンを含有するかような第一カラムからの処理液を第二のキレート性イオン交換樹脂と接触させる。用いる第二樹脂は、第一カラムに用いた第一樹脂と同種または異種のキレート性イオン交換樹脂であることができる。接触は、やはり第二樹脂を充填した第二カラムに、第一カラムからの処理液を通液することにより行うのが便利である。大抵の場合、通液速度(SV)は1~5 l/hr、処理温度は周囲温度でよい。この操作により第二樹脂は、第一カラムからの処理液中の銀をほとんど吸着することなく鉛を選択的に吸着する。その結果、銀濃度は実質的に変化せず、鉛濃度が10mg/l以下になつた液が得られる。

第二カラムから得られた処理液は、不純物の大部分が除去されており、銀電解の電解液として、

樹脂は再生されて再使用可能な状態となる。

本発明方法によれば、従来は電解液中の不純物を低減するのに電解液を廃棄しその廃棄分に相当する新しい液を補給していたため、析出銀の再溶解による経済的損失があつたが、かような損失を解消できるとともに、銀電解中の不純物濃度を常時低濃度に抑制でき、その結果、製品銀中の不純物レベルが低下し、高品質の製品銀を得ることができる。

以下具体例をあげて本発明をさらに説明する。

#### 実施例1

官能基としてアミノカルボン酸基を有するキレート性イオン交換樹脂、ユニチカ(株)社の®ユニセレクト UR-50、100 mlを第一カラムに充填し、そのカラムに銀電解液600 mlを100 ml/hr (SV=1)で通液した。次いでその第一カラムからの処理液650 mlを、官能基としてアミノアルキルリン酸基を有するキレート性イオン交換樹脂、ユニチカ(株)社の®ユニセレクト UR-3300T、100 mlを充填した第二カラムに、100 ml/hr (SV

= 1) で通液した。銀電解液原液、第一カラムからの処理液および第二カラムからの処理液の品位を表1に示す。

不純物を吸着した第一カラム中の樹脂に蒸留水200 mlを通水後、6N硫酸200 mlを100 ml/hr (SV = 1) で通液し、次いで蒸留水200 mlで洗滌した。カラムを通過させた稀硫酸液と洗滌液とを合体して溶離液400 mlを得た。不純物を吸着した第二カラム中の樹脂に対しては、6N硫酸の代わりに3N塩酸を用いた以外は同様な処理を行った。第一カラムおよび第二カラムからの溶離液の品位を表2に示す。

表 1 銀電解原液および処理液の品位

	液量 (ml)	遊離HNO <sub>3</sub> (g/L)	Ag (g/L)	Pd (mg/L)	Cu (g/L)	Pb (g/L)	Bi (mg/L)
銀電解液	600	9.2	36.2	8	1.87	1.93	3
第1カラム	650	8.2	34.1	<0.1	<0.001	1.65	<0.1
第2カラム	680	8.0	33.8	<0.1	<0.001	0.01	<0.1

表 3 銀電解処理液の品位

	液量 (ml)	遊離HNO <sub>3</sub> (g/L)	Ag (g/L)	Pd (mg/L)	Cu (g/L)	Pb (g/L)	Bi (mg/L)
銀電解液	600	8.5	38.7	15	2.01	1.89	3
第1カラム	630	7.9	36.9	<0.1	<0.001	1.75	<0.1
第2カラム	650	7.7	34.4	<0.1	<0.001	0.01	<0.1

表 4 溶離液の品位

	液量 (ml)	Ag (g/L)	Pd (mg/L)	Cu (g/L)	Pb (g/L)	Bi (mg/L)
第1カラム	400	0.01	21	2.95	0.18	4
第2カラム	400	0.1	<0.1	<0.001	2.72	<0.1

実施例3

1 lの銀電解槽および1 lの循環槽を備えた銀電解試験装置を使用し、アミノカルボン酸基を官能基として含有するキレート性イオン交換樹脂(ユニチカ社の®ユニセレクト UR-50) 500 mlを充填した第一カラム、アミノアルキルリン酸基を官能基として含有するキレート性イオン交換樹脂(ユニチカ社の®ユニセレクト UR-3300 T) 500 mlを充填した第二カラムおよび活性炭1 lを充填

表 2 溶離液の品位

	液量 (ml)	Ag (g/L)	Pd (mg/L)	Cu (g/L)	Pb (g/L)	Bi (mg/L)
第1カラム	400	0.1	11	2.51	0.01	4
第2カラム	400	0.2	<0.1	<0.001	2.63	<0.1

実施例2

被処理液として表3記載の組成をもつた銀電解液を使用し、第一カラム中にはアミノアルキルリン酸基官能基を有するキレート性イオン交換樹脂(ユニチカ(株)社の®UR-3300 T)を、その溶離剤として6Nの塩酸を使用し、そして第二カラム中にはポリアミン基官能基を有するキレート性イオン交換樹脂(三菱化成工業(株)社の®ダイヤイオンOR-20)を、その溶離剤として1N硝酸を使用した以外は、実施例1記載の操作を反復した。結果を表3および表4に示す。

した第三カラムをその順で前記装置の循環槽に連結して、表5に記載した組成の電解液を循環槽から連続的に抜き出し第一カラム、第二カラムおよび第三カラムにこの順でSV = 1で6時間通液しそして処理液を循環槽に戻す本発明による浄液を組込んだ電解実験を行った。

表 5 銀電解液の組成

遊離HNO <sub>3</sub> (g/L)	Ag (g/L)	Pd (mg/L)	Cu (g/L)	Pb (g/L)	Bi (mg/L)
8.0	38.3	18	2.11	1.64	1

6時間が経過した時点で循環槽から浄液カラム群への電解液の抜き出しおよび循環を停止し、電解槽と循環槽との間で電解液を循環させながら電解を継続し、その間に第一および第二カラム中の樹脂の溶離再生を行った。第一カラムに対する溶離再生サイクルは、水洗2時間、6N塩酸通液(SV = 1) 2時間次いで水洗2時間とし、第二カラムに対する溶離再生サイクルは、水洗2時間、1N硝酸通液(SV = 1) 2時間次いで水洗2時間とした。各カラムの樹脂の溶離再生処理が完了し

た時点で、再び循環槽からの電解液の抜き出しを再開し、本発明による浄液をした後電解液を循環槽に戻す工程を組み込んだ銀電解を継続した。このような6時間の浄液処理および6時間の溶離再生処理を反復しながら4日間電解試験を行った。

得られた析出銀の平均品位は、Pd約0.0002%、Cu 0.0001%以下、Pb 0.0001%以下そしてBi 0.0001%以下であつた。

出願人 同和鋳業株式会社

代理人 和田 憲 治

